DE

N° 358

L'HUILE DE FOIE DE MORUE

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le 11 juin 1885

PAR

PAUL DE BEAUDÉAN

Né à Toulon (Var)

Pharmacien de 2e classe de la Marine

Pour obtenir le grade de pharmacien universitaire de 1re classe.

ACAD. LUG. PAT. BIBL.

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1885

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J.-E. DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✲ ✠✠ (I. P.) *Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P. ✿)..... .. *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT..... *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

GAY, chargé du cours..... *Pharmacie chimique.*

B. CAUVY (I. P. ✿), professeur honoraire

AGRÉGÉS

MM. Th. MALOSSE ✠.

G. MASSOL.

L. COURCHET.

F. GAY.

Secrétaire : F.-J. BLAISE

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MA MÈRE

A Monsieur C. FONTAINE

Pharmacien inspecteur de la Marine en retraite
Commandeur de la Légion d'honneur

P. DE BEAUDÉAN.

A Monsieur BAVAY

Pharmacien en chef de la Marine
Professeur d'histoire naturelle à l'école de médecine navale de Brest
Chevalier de la Légion d'honneur

A Monsieur le Docteur SAMBUC

Pharmacien-Professeur de la Marine
Professeur de physique à l'école de médecine navale de Toulon
Chevalier de la Légion d'honneur

P. DE BEAUDÉAN.

A Monsieur le Docteur J.-L. SOUBEIRAN

Professeur à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

A Monsieur DOUÉ

Pharmacien en chef de la marine à Cherbourg

Chevalier de la Légion d'honneur

A Monsieur SIMON

Pharmacien principal de la marine à Cherbourg

Officier de la Légion d'honneur

P. DE BEAUDÉAN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544306_0083

DE

L'HUILE DE FOIE DE MORUE

Connue à l'étranger depuis plusieurs siècles, l'huile de foie de morue n'a été introduite dans la pharmacie française qu'en 1826.

Les anciens, dit-on, l'avaient employée au traitement de l'ascite et de l'anasarque.

En Islande, en Norwège, dans le nord de l'Écosse, elle était utilisée depuis longtemps dans certaines maladies telles que le rachitisme, la teigne, les dartres et le rhumatisme chronique.

Préparée alors pour les arts par le procédé primitif qui consiste à abandonner les foies de la morue à la fermentation putride l'huile était de couleur brune, presque noire, de saveur âcre et d'odeur repoussante.

C'est sous cette forme impure que, vers le milieu du siècle dernier, elle a passé de l'empirisme dans la pratique médicale après les recherches des médecins anglais Kay, Hull et Percival.

Les huiles brunes ont d'abord été considérées comme seules propres aux usages de la médecine. L'expérience a fait disparaître cette erreur en démontrant que les huiles blan-

ches ou blondes obtenues par les méthodes actuelles possèdent les mêmes propriétés que les premières qui répugnent tant aux malades.

De nombreux travaux ont été faits sur ce sujet. Mon but est de les résumer.

Fournie principalement par la morue *(Gadus morrhua, Asellus major, Cod fish.* — Malacoptérygiens subbrachiens*)*, l'huile de foie de morue se retire aussi de différents poissons du genre gadus.

La morue abonde sur les bancs de Terre-Neuve, en Islande et le long des côtes de la Norwège.

Après ce poisson le merlan noir *(Gadus carbonarius, niger)*, le *Sey* des Norwégiens, le *Coal fish* des Anglais se rencontre sur les côtes de l'Angleterre, de la Norwège et de l'Écosse. Ce poisson fournit, après la morue, l'huile la meilleure et la plus abondante.

Le *Gadus pollachius*, qui serait un squale d'après Koren de Bergen, donne beaucoup d'huile, mais elle a une odeur repoussante; les paysans la consomme sur place. Ce poisson fréquente les côtes de la Norwège surtout près de Tromsöe.

Le *Gadus æglefinus* donne une huile très fine. On extrait une huile un peu moins limpide que celle de morue du *Gadus molva.*

Les autres espèces recherchées pour leur huile sont:

Gadus merlanga. Asellus albus, merlan. France et Angleterre.

Gadus merlucius, merluche.

Gadus callarias, Dorsch. *Asellus striatus.*

Gadus brosme, en Ecosse.

Gadus minutus sur les côtes d'Amérique.

Le mélange de ces diverses huiles ne constitue pas une fraude à proprement parler. M. Delattre a d'ailleurs reconnu que l'action physiologique des huiles de poisson est à peu

près la même et cette assertion s'applique non seulement aux huiles des diverses gades mais encore à celles d'autres genres de poissons, tels que les raies, les squales.

Préparation. — La fermentation a été le premier mode de préparation de l'huile de foie de morue. Les foies entiers ou coupés en morceaux sont entassés dans des tonneaux placés debout; ainsi abandonnés au contact de l'air, ils ne tardent pas à subir la fermentation putride qui sépare une huile brune.

Ce procédé primitif était celui des Islandais. Il est même encore en usage à bord des goëlettes françaises qui font la pêche sur le banc de Terre-Neuve. Pourtant le Dr Fleury, chef du service de santé aux îles Saint-Pierre et Miquelon avait fait en 1850 un rapport dans lequel il engageait les armateurs à adopter soit le bain-marie, soit la vapeur d'eau. Quelques essais ont été faits, mais la routine l'a emporté. Les conseils du Dr Fleury n'ont pas prévalu.

L'huile obtenue par cette méthode insalubre n'est plus employée que par l'industrie.

Plus tard on a employé la chaleur pour faciliter la séparation de l'huile.

Une méthode que l'on retrouve encore dans quelques petites usines du Nordland, consiste à faire arriver un courant de vapeur d'eau sur les foies entassés dans des barils. L'huile s'écoule par des robinets latéraux placés à différentes hauteurs; elle est trouble et laiteuse sans mauvais goût. On l'estime pourtant moins, parce que ses principes bromurés et iodurés sont en grande partie entraînés par l'eau.

A Bergen, dans les Loffoden, en Norvège et à Dunkerque, on a employé le bain-marie, mode qui subsiste encore à Portugal Cove, dans l'île de Terre-Neuve. A Saint-Pierre et Miquelon, le bain-marie est le procédé dont se sert la sœur

Victoire (Anne-Bernard); cette vénérable sœur qui a 48 ans de service à l'hôpital de Saint-Pierre, envoie des échantillons de ses huiles à toutes les expositions et chaque fois elle obtient une médaille en récompense des beaux produits qu'elle expédie. C'est la sœur Victoire qui a préparé l'échantillon qui accompagne ce travail.

Aujourd'hui dans la plupart des usines de la Norwège, de l'Angleterre, de Terre-Neuve, on chauffe les foies par la vapeur d'eau dans des vases à double fond; la filtration se fait dans les mêmes conditions.

M. le Dr J.-L. Soubeiran, au retour d'un voyage à Bergen, a donné la description de l'appareil de M. Bouilly, le plus simple de tous ceux qui sont employés en Norwège.

La vapeur est engendrée par une chaudière en tôle et chauffe quatre récipients à double fond. Les foies frais sont jetés dans ces vases; on recueille l'huile qui se sépare et on la verse pour la faire refroidir dans des vases dits Kyler. Elle se clarifie par le refroidissement en formant un assez abondant dépôt.

La décantation suffit pour séparer ce dépôt. L'huile ainsi obtenue est l'huile blanche médicinale. On la conserve dans des barils de fer blanc, car souvent les tonneaux en bois colorent l'huile blanche.

Quand les foies ne fournissent plus d'huile très blanche, on les fait passer dans une chaudière en fonte qui est chauffée à feu doux sur un foyer maçonné; celui-ci est d'ailleurs entouré d'un canal circulaire pour conserver la chaleur. On remue les foies pendant l'opération, et l'huile obtenue appelée huile blonde est très employée pour l'éclairage par les Norvégiens.

En activant le feu pour faire bouillir pendant environ dix heures, on extraie l'huile brune employée surtout pour l'industrie.

Le résidu, d'aspect résinoïde, est vendu comme engrais; il est soluble dans l'eau et sert à arroser les prairies.

L'huile qui s'écoule spontanément des foies frais entassés dans des cuves est très limpide et très blanche. En Norvège, en Suède, on recueille cette huile exclusivement pour la médecine: c'est l'huile blanche supérieure naturelle ou huile crue. Mais pour que l'huile crue soit de très belle qualité, il faut que les foies soient très frais et privés de leur vésicule biliaire. Déjà au bout de 24 heures, les produits commencent à avoir un goût âcre et un arrière-goût rance.

Après ces premiers liquides incolores, on recueille ce que Baars appelle la deuxième récolte, l'huile blanche ordinaire qui correspond à l'huile blonde du commerce français.

Les foies qui restent soumis à l'ébullition dans l'eau donnent une huile presque noire.

En Angleterre, on soumet les foies à une température sèche de 80 degrés centigr. avant de les placer sur des canevas; l'huile ainsi obtenue est très pâle. L'huile dite Langton et Scott est celle qu'on obtient par l'ébullition des foies dans l'eau, après les avoir traités par la vapeur d'eau dans des vases à double fond.

Les Danois opèrent un triage des foies avant de les mettre dans les barils où ils doivent attendre la préparation. Ils réservent les foies blancs et arrondis, retirés des poissons les plus beaux, à la préparation de l'huile blanche de première qualité exclusivement destinée à la pharmacie. Durant les premières heures des manipulations ils donnent une huile limpide très pâle. Celle qui s'écoule ensuite est un peu plus colorée et sert encore quelquefois en pharmacie. On favorise son écoulement par la chaleur solaire ou par une douce chaleur artificielle. Plus tard on a une huile brune qu'on mélange avec celle des foies de la deuxième catégorie.

Ceux-ci sont grisâtres, allongés, anguleux, provenant de

poissons moins beaux que les premiers; leur huile est plus foncée; ils sont moins riches.

Enfin, dans la troisième catégorie, se trouvent les foies ulcérés, maculés de rouge ou de vert; leur produit ne sert que dans les arts (corroyeurs, etc.).

On prépare un excellent engrais en superposant des lits alternatifs de chaux et du résidu de ces préparations des huiles danoises.

On emploie aussi en Danemarck un appareil que M. le docteur Soubeiran a décrit, et qui est tantôt en fonte, tantôt en verre.

Il se compose d'un premier vase cylindrique au centre et suivant l'axe duquel on suspend un deuxième vase également cylindrique plus petit de façon à ménager un assez grand espace annulaire entre les deux. Le vase intérieur est percé à sa surface de trous munis chacun d'un petit tube qui vient s'engager dans le goulot d'une cornue. Les foies étant placés dans le vase intérieur, l'huile, au fur et à mesure de sa séparation, s'écoule dans ces cornues, d'abord dans les supérieures où se réunit l'huile pure, ensuite et plus tard dans les inférieures qui contiennent les huiles brunes.

A la partie inférieure du grand vase sont percés deux ou trois trous qui donnent accès à de la vapeur d'eau provenant de bouilloires chauffées par des lampes à esprit de vin. Cette vapeur d'eau en se répandant dans l'espace annulaire élève la température des foies et facilite le départ de la matière grasse. Un thermomètre fixé à la paroi interne du vase extérieur permet d'ailleurs de régler la température qui ne doit pas dépasser 40 degrés centigrades. Une ouverture munie d'un bouchon est percé à la partie inférieure du petit vase et rend le nettoyage très facile.

Les Danois ont d'ailleurs un soin à remarquer, celui de placer dans des tonneaux en verre convenablement renforcés,

les foies, surtout les blancs et les gras qui sont réservés pour la préparation des huiles médicales. Dans ces récipients l'huile ne rancit pas et ils sont faciles à nettoyer. Dans ces préparations, on ne saurait trop insister sur ces détails de propreté des appareils qui sont indispensables à une bonne industrie.

Ces divers modes de préparation indiquent l'origine des huiles désignées dans le commerce sous les noms de blanche, blonde, ambrée, brune, noire.

Leur composition chimique a été étudiée par M. de Jongh. Ce chimiste a opéré sur trois sortes d'huiles provenant directement de Bergen. *L'huile blanche* avait été préparée en jetant les foies dans des cuves et recueillant l'huile qui se séparait spontanément, celle que l'on retirait plus tard s'appelait *huile brune*, enfin, l'*huile noire* était extraite par l'ébullition des foies dans l'eau.

M. de Jongh traitait d'abord les huiles par l'eau afin d'isoler tous les éléments solubles dans ce liquide: c'étaient surtout les éléments de la bile. La saponification séparait ensuite les acides gras et la glycérine et toutes les autres substances qu'isole cette opération. Le soufre et le phosphore étaient dosés en détruisant l'huile par l'acide nitrique, opération longue qui exige dix et douze jours, parce qu'il faut n'introduire l'huile dans l'acide que peu à peu et attendre à chaque nouvelle addition que le liquide acide soit refroidi pour continuer. M. de Jongh, dans une longue étude, a donné la liste complète de tous les éléments qui constituent les huiles de foie de morue. Il a indiqué la cause de la couleur des huiles brunes. C'est un principe qu'il a appelé la gaduine. Elle existe dans les trois huiles ; jaune au début, elle brunit sous l'influence de l'air. M. de Jongh a pu isoler cette substance et en étudier les propriétés. Il en a même donné le poids atomique.

Le Tableau suivant résume les travaux analytiques de M. de Jongh; il a opéré sur cent grammes de chacune des trois huiles

100 parties d'huile de foie contiennent :	NOIRE	BRUNE	BLANCHE
Acide oléique, gaduine et deux autres matières non étudiées	69 78500	71.75700	74.03300
Acide margarique	16.14500	15.12100	11.75700
Glycérine	9.71100	9.07300	10.17700
Acide butyrique	0.15875	—	0.07436
Acide acétique	0 12506	—	0.04571
Acide fellinique et acide cholinique souillés d'un peu de graisse	0.29900	0.06200	0.04300
Bilifulvine et acide bilifellinique et quelques matières incertaines	0.87600	0.44500	0.26300
Matière particulière soluble dans l'alcool à 30°	0.03800	0.01300	0 00600
Matière insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther	0.00500	0.00200	0 00100
Iode	0.02950	0.04060	0.03740
Chlore et un peu de brome	0.08400	0.15880	0.14880
Acide phosphorique	0.05365	0.07890	0.09133
Acide sulfurique	0 01010	0.08595	0.07100
Phosphore	0.00754	0 01136	0.02125
Chaux	0.08170	0.16780	0.15150
Magnésie	0 00380	0.01230	0.00880
Soude	0.01790	0.06810	0.05540
Perte	2.56900	2 60319	3.00943

On trouve, de plus, dans l'huile noire une trace d'oxyde de fer.

Cette analyse qui date de 1844, indique une proportion d'iode assez importante dans ces huiles; mais depuis cette époque, on a fait des recherches plus précises qui ont amené cette conclusion que c'est par milligrammes et même par dixièmes de milligrammes que l'on isole l'iode des huiles des foies de poisson.

La présence de l'iode avait été signalée par Hopfer de l'Orme, pharmacien, auquel le Dr Kopp, de Hanau, avait suggéré l'idée de cette recherche, en 1837.

Hopfer saponifia une livre d'huile jaune-brun par la soude caustique. Le savon obtenu fut carbonisé et le résidu lessivé avec de l'eau. On ajoute ensuite de l'acide sulfurique à la solution, mais pas à saturation; on fait cristalliser le sulfate de soude et on évapore les eaux-mères à sec. Le résidu mis dans un flacon avec un peu d'eau, de l'acide sulfurique concentré et du bioxyde de manganèse dégagea des vapeurs qui colorèrent en bleu un papier amidonné.

Le procédé suivi par Haussmann diffère un peu du précédent; il opérait la saponification par la potasse, le savon incinéré était ensuite lessivé avec l'eau; cette solution aqueuse était traitée par le carbonate d'ammoniaque pour transformer l'excès de potasse caustique en carbonate de potasse, on évaporait alors à sec. Le résidu salin était traité à plusieurs reprises par l'alcool chaud; on séparait l'alcool par distillation; le résidu ainsi obtenu était blanc-jaunâtre, un peu hygrométrique, avec une légère odeur d'iode. Enfin, traité comme précédemment, il bleuissait le papier d'amidon.

Jusque-là, l'analyse n'était que qualitative, mais on pouvait déjà avancer que les huiles brunes contiennent plus d'iode que les blanches.

Gmelin, en 1840 et W. Stein confirmèrent les travaux d'Hopfer et d'Haussmann.

Les analyses quantitatives opérées par divers auteurs ont donné les chiffres suivants :

Riegel, huile de foie de morue, 1 kilogramme.	0gr.327 dans huile blanc-jaunâtre. 0gr.405 dans huile jaune-brunâtre. 0gr.350 dans huile brune.

Huile de foie de raie	0.386 et 0 392
Girardin et Preisser, huile de morue. .	0.150
huile de raie.... .	0.180
Gobley, huile de raie.....	0 250
Dorvault	0.150
Joseph.....	0.487
Machenroden.	0.162 à 0 324
Berthé..	0.310

La cause de ces différences était multiple. D'abord la potasse et la soude employées dans les procédés indiqués, contiennent souvent de l'iode et en quantités non négligeables; ensuite il est indispensable d'opérer sur des huiles limpides, car le dépôt qui se forme souvent dans ces huiles renferme plus d'iode que le liquide lui-même. Ce fait a été prouvé par M. Personne.

En résumé, les opinions sur la présence de l'iode peuvent se classer en celles-ci :

1° L'iode est un élément constitutif constant, opinion qui n'a plus qu'une valeur historique;

2° La présence de l'iode n'est pas constante;

3° L'iode fait toujours défaut.

Ces trois opinions sont trop absolues. L'iode existe dans à peu près toutes les huiles de foie de morue, mais je le répète en quantités insignifiantes puisqu'on ne le dose que par milligrammes au plus par litre.

D'ailleurs, MM. Delattre et Girardin n'ont pas pu trouver une trace d'iode dans une huile blanche préparée avec les foies du printemps.

L'idée acceptée par un si grand nombre de médecins que l'iode était l'élément actif de l'huile de foie des poissons avait conduit M. Personne à préparer une huile iodée. Par ce moyen, il donnait à la médecine un produit de composition constante. Mais il est vrai de dire aujourd'hui que la fameuse huile iodée de Personne, constatée supérieure dans plusieurs cas, est un médicament spécial qui a sa place marquée dans la thérapeutique, mais qui ne saurait en rien être comparé à l'huile de foie de morue.

Sous quel état d'iode existe-t-il dans les huiles de foie de morue? Telle est une autre question qui a beaucoup préoccupé les chimistes. W. Stein pensait qu'on le trouvait à l'état d'iodure de potassium.

Pour M. Personne, l'iode est en combinaison élémentaire avec le corps gras. Il admet que dans le foie l'iode est à l'état d'iodure de potassium et que, pendant la préparation, les acides gras, aidés de l'ozone dont se charge l'huile, réagissent sur l'iodure de potassium ; l'iode libre et naissant déplace et remplace l'hydrogène du corps gras absolument comme le faisait le chlore dans ces circonstances. Ce phénomène de substitution est très admis. Ce qui est certain, c'est que l'huile de foie de morue agitée avec l'alcool ou l'éther n'abandonne pas d'iode à ces dissolvants.

D'ailleurs, quand on saponifie une huile vraie par la potasse et qu'on sépare le savon au moyen de sel marin, on ne trouve pas d'iode dans la dissolution ; mais en dissolvant le savon dans l'eau et séparant les acides gras par l'acide sulfurique, on constate que l'iode est contenu dans les acides gras et on n'en retrouve point dans la liqueur sulfurique.

Si enfin on sature ces acides gras par la potasse ou la

soude, si on incinère le résidu sec on isole une petite quantité d'iodure en traitant la masse alcaline par l'alcool.

De ces expériences on peut conclure que l'iode est entré en combinaison avec une petite quantité d'acide gras.

Le phosphore, considéré à son tour comme le principe actif de l'huile de foie de morue, a eu comme l'iode ses partisans et ses contradicteurs. Personne soutenait que toutes les huiles ne contenaient pas du phosphore et que quand ce corps y existait, c'était à l'état de phosphate alcalino-terreux.

Peut-être le procédé suivi par M. Personne n'était-il pas très exempt de reproches. Il calcinait 200 gr. d'huile par exemple dans un creuset de platine et ne trouvait que des quantités infiniment petites de phosphore à l'état de phosphate.

D'après M. Berthé, ce résultat aurait pour cause la formation de composés volatils du phosphore pendant le contact à chaud de ce métalloïde et du corps gras.

M. Berthé fit dissoudre 10 centigr. de phosphore dans 200 gr. d'huile d'œillette. Il appliqua à ce liquide le procédé de M. Personne et il ne put recueillir aucune trace de composé phosphoré.

Cette expérience ne donnait que des présomptions, car rien ne prouve que cette dissolution contient le phosphore sous la même forme que l'huile de foie de morue.

Aussi M. Berthé fit-il l'expérience complète avec de l'huile de foie de morue apportée de Terre-Neuve par un baleinier de Marseille.

Dans une cornue de verre de un litre de capacité il introduisit 200 gr. d'huile; à la cornue il adapta un ballon muni d'une tubulure; un tube en verre conduisait de cette tubulure dans un flacon contenant de l'acide nitrique; ce flacon communiquait lui-même avec un deuxième flacon contenant une dissolution bien neutre de nitrate d'argent.

Ainsi les produits liquides de la distillation devaient se condenser dans le ballon, tandis que les produits gazeux devaient barboter dans les solutions nitrique et argentique.

M. Berthé fit passer à la distillation la moitié de l'huile employée, soit 100 gr.

Le résidu condensé dans le ballon était un liquide brun foncé qui se solidifia rapidement à une température de 0 degré; l'acide azotique avait pris une couleur brune de plus en plus foncée.

La solution argentique avait laissé déposer un précipité abondant presque entièrement composé de sulfure d'argent, indice certain de la présence déjà signalée du soufre dans les huiles de morue.

Quand l'appareil fut complètement refroidi, M. Berthé chauffa dans une capsule en porcelaine avec la moitié de son poids d'acide sulfurique pur le liquide condensé dans le ballon. Il carbonisa ainsi les produits distillés jusqu'à consistance pâteuse. Il laissa alors refroidir avant d'ajouter l'acide nitrique et la solution argentique. Il chauffa jusqu'à la destruction complète des corps organiques. La capsule contenait alors un charbon friable. Il le pulvérisa et le fit bouillir pendant une demi-heure dans l'eau distillée. Essayée au nitrate d'argent et au sulfate de magnésie, cette liqueur donna les réactions caractéristiques de l'acide phosphorique.

Mais outre le soufre et le phosphore, l'huile de morue contient de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique dont il faut tenir compte pour avoir un dosage exact du soufre et du phosphore.

Riegel a donné une méthode simple pour doser soufre, phosphore, iode, brome, chlore, acide sulfurique et acide phosphorique.

On broie dans un mortier *une* partie d'huile avec *une* partie

de nitre et *deux* parties de carbonate de soude ; on introduit peu à peu le mélange dans un creuset de porcelaine chauffé au rouge. On reprend par l'eau la masse calcinée et dans cette liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique on dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte et l'acide phosphorique sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

Pour tenir compte des acides sulfurique et phosphorique libre, on épuise l'huile par l'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique et on dose les deux acides dans cette liqueur.

Quant aux éléments *chlore*, *brome*, *iode*, on saponifie l'huile, on carbonise le savon, on épuise par l'eau le résidu charbonneux. On traite cette dissolution par l'acide hypo-azotique d'après la méthode de Grange, l'iode est séparé par le chloroforme et précipité par le nitrate d'argent.

On ajoute un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique pour séparer le brome qu'en enlève par le chloroforme et qu'on précipite par le nitrate d'argent. On précipite enfin le chlore dans la liqueur privée de brome et d'iode au moyen du nitrate d'argent.

M. Riegel a obtenu les chiffres suivants pour un kilogramme d'huile et sur trois échantillons.

	blanc jaunâtre	jaune brunâtre	brune
Soufre	0,200	0.180	0.160
Phosphore	0,205	0,140	0,090
Iode	0,327	0,405	0,350
Brome	0,045	0,048	0,037
Chlore	1,120	1,133	1,020
Acide sulfurique	0,640	0,692	0,475
Acide phosphorique	0,710	0,735	0,632

Riegel a trouvé dans deux échantillons d'huile de foie de raie les chiffres suivants :

Phosphore	0,184	0,190
Soufre	0,170	0,175
Iode	0,386	0,392
Brome	0,039	0,037
Chlore	1,125	1,122
Acide phosphorique.	0,720	0,733
Acide sulfurique . .	0,618	0,610

Après les travaux de Berthé et de Riegel, M. Personne revint sur ses analyses et parvint à constater que les gouttelettes vitreuses qui restaient appliquées sur sa capsule de platine contenaient de l'acide phosphorique (outre la chaux et la potasse).

Mais on ignore encore sous quelle forme le phosphore est contenu dans les huiles. Il paraît pourtant assez probable qu'il fait partie de la molécule intégrante.

Dans les parties huileuses des foies vivants, il ne doit exister ni acide phosphorique, ni acide sulfurique libres. Ces acides se forment sans doute pendant l'extraction du corps gras. Ce qui semblerait le prouver, c'est qu'on trouve moins de ces acides quand on prépare les huiles dans une atmosphère d'acide carbonique.

Telles sont les recherches analytiques qui ont été faites sur l'huile de foie de morue.

L'huile de foie de morue doit être presque incolore ou blonde avec une odeur de sardine ; sa saveur doit être franche sans âcreté ni acidité ; elle ne doit laisser aucun arrière goût de corrompu.

Soumise à une température de — 10° centigrades, elle ne doit pas se congeler. Pourtant l'huile provenant du Sey (*gadus*

carbonarius et l'huile Langton déposent de la margarine dans ces conditions.

L'huile de morue doit marquer 0,932 à 15° à l'oléomètre de Lefebvre. Cette densité est considérable comparée aux huiles végétales et même aux autres huiles de poisson.

Elle est soluble dans l'eau ou pour mieux dire elle abandonne à l'eau certains de ses éléments. Le Dr Jongh a donné les valeurs numériques de cette solubilité.

L'huile dite noire lui a donné par l'eau froide	1,288 %
Huile brune	0,890 %
Huile pâle	0,607 %
Huile de Lagton	0,294 %
Huile obtenue par la cuisson des foies dans l'eau	0,339 %
Huile obtenue par la chaleur sèche	0,637 %

Elle est soluble en partie dans l'alcool.

L'huile noire abandonne	5 à 6 %
L'huile brune	3 %
L'huile pâle	2 à 5 %

Elle se dissout en toutes proportions dans l'éther.

Elle se dissout dans 1/20 d'alcool éthéré à 1 p. 10. Enfin, elle est très légèrement acide au tournesol et ne donne pas de bandes au spectroscope.

Distillée dans une cornue pour retirer un tiers, l'huile de foie de morue donne un produit qui se solidifie à froid et qui est fusible.

Produit éminemment commercial, l'huile de foie de morue est l'objet de fréquentes falsifications qui consistent à la mélanger soit à diverses huiles de poisson, soit à des huiles végétales.

Dans ce but, les Norwégiens pêchaient un squale, le *Seymnus borealis* (*Squalus borealis*) fréquent dans les mers du Nordland; son foie est volumineux, riche en matière grasse, mais

il fournit une huile peu colorée, pauvre en stéarine et à odeur désagréable. Ils capturent aussi le *selache maxima, le spinax niger, les phoques.*

La falsification des Anglais consiste surtout en huile de foie de raie et en huile de cachalot.

Gobley avait fait connaître une réaction qu'il croyait spéciale à l'huile de foie de morue pure. Il versait cinq ou six gouttes d'huile de morue sur une lame de verre placée sur un papier blanc et ensuite deux ou trois gouttes d'acide sulfurique à 66° Baumé. Il se produit une très belle auréole violette passant au cramoisi puis au brun. Cette réaction due aux composés biliaires contenus dans l'huile de morue appartient aussi à l'huile de foie de raie et même aux huiles de poisson dont le mélange à 25 p. 100 dans les huiles végétales suffit pour donner la teinte purpurine.

La densité peut donner de bonnes indications quand on a affaire à des mélanges d'huile de morue avec des huiles végétales.

Avec l'huile d'œillette iodée et rendue odorante par l'huile de baleine, la coloration violette ne se produit qu'après quelques minutes et encore passe-t-elle au brun.

L'huile de cachalot sert quelquefois à falsifier l'huile de morue. Elle abaisse la densité de celle-ci. Quand on traite le mélange par l'acide sulfurique et qu'après avoir séparé cet acide, on expose la partie huileuse à l'action d'un mélange réfrigérant, il se forme un dépôt qui ne reprend l'état liquide que soumis à une température prolongée de 25 degrés.

L'huile de squale donnerait le même précipité mais léger et floconneux.

Les graisses des mammifères marins sont peu employées à frauder l'huile de morue. Elles contiennent d'ailleurs un principe spécial la phocénine qui, sous l'influence de la po-

tasse caustique dégage de l'acide valérianique dont l'odeur est caractéristique.

Les huiles de harengs, de sardines communiquent aux huiles de morue une odeur forte et tenace toute spéciale.

L'acide nitrique versé goutte à goutte dans l'huile de morue, s'entoure d'une auréole rose. Cette teinte ne se produit pas quand l'huile est fraudée par l'huile de poisson; la transparence de l'huile est seulement légèrement troublée.

L'huile de poisson ne se colore pas sous l'influence de l'acide nitrique.

L'ammoniaque saponifie instantanément l'huile sophistiquée par une huile végétale; quand, au contraire, l'huile est pure, sa saponification ne se produit que peu à peu et par l'agitation.

Maumené a indiqué une méthode qui a une certaine valeur. 10 centimètres cubes d'acide sulfurique pur sont versés dans 50 gr. de l'huile à essayer. Il se produit, si l'huile est pure, une température de 103 degrés.

Dans un mélange, la température est d'autant plus faible que la proportion d'huile végétale est plus grande. Pour connaître *la nature* et *la quantité* de l'huile ajoutée, il suffit de consulter un tableau où sont inscrits les degrés de chaleur produit par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dans 50 gr. de chaque huile végétale pure. Un simple calcul de proportion reste à faire.

L'huile de foie de raie se reconnaît en faisant passer un courant de chlore lavé dans l'huile suspecte. Si elle est pure, il se produit une coloration brune au début, noire au bout de quelques jours. Si l'huile est impure, le mélange brunit un peu mais ne se trouble pas.

D'ailleurs, la présence de l'huile de raie peut être aussi décélée par la potasse caustique au $^1/_{10}$.

On agite le flacon et on le laisse reposer sans le déboucher. On sent alors, au moment où on l'ouvre, une forte odeur d'acide valérianique. Pour être sûr de la réaction, il est bon de tenir pendant 20 minutes le flacon bouché dans le bain-marie.

Jacobsen a conseillé l'emploi de la rosaniline. Mais ce réactif a l'inconvénient de rougir aussi bien par l'acide oléique de l'huile naturelle que par l'acide ajouté. Ce réactif est peu employé.

Les caractères de l'huile de foie de morue pure sont les suivants :

1. On met deux ou trois gouttes d'huile dans un tube d'essai avec quatre ou cinq gouttes de teinture de tournesol. On agite. Une bonne huile à la vapeur ne modifie pas la couleur avant au moins une heure. Une huile de deuxième qualité donne une coloration rouge intense en 10 minutes. Les huiles inférieures donnent une coloration immédiate.

2. Huit ou dix gouttes dans un tube d'essai avec 2 centimètres cubes de chloroforme (ou de sulfure de carbone) et trois gouttes d'acide sulfurique concentré et agitées doivent se colorer en violet bleuâtre se foçant en quelques minutes, devenant violet de permanganate, rouge brunâtre, brun foncé, puis noir brun.

3. Si dans un large tube d'essai on verse 4 centimètres cubes d'huile et 2 c. c. d'acide sulfurique concentré, le mélange brunit et après trois ou quatre heures la masse devient onctueuse et à consistance de cire.

La consistance est celle de la vaseline quand l'huile de poisson a servi à frauder.

4. Les huiles vraies ne se colorent pas par l'acide nitrique à 1,185 et la tournure de cuivre; elles ne laissent pas de dépôt même après deux ou trois jours. Il se forme une couche d'élaïdine jaune avec une légère teinte de brun, quelquefois uu peu trouble, à consistance d'huile de foie.

Il y a séparation si l'huile contient des corps étrangers.

5. On fait un mélange de:

Huile	7 gr. 50
Solution de soude à 1,160	15 c. c.
Eau	5 c. c.

on le place dans un ballon pouvant en contenir trois fois plus. On agite. On porte 4 et 5 fois à l'ébullition en agitant constamment. On verse dans un grand tube d'essai et on abandonne pendant quelques heures dans un lieu chaud, puis dans un lieu froid. Le savon refroidi forme deux couches, la supérieure un peu consistante, sub-transparente, l'inférieure plus épaisse, parfaitement liquide.

Si l'huile contient des corps gras ou de la résine, la masse entière est dure et opaque.

6. Si le poids spécifique est inférieur à 0,920, on doit suspecter la vaseline et rechercher les huiles minérales.

7. Quand l'huile contient de la colophane, la densité est augmentée, la saponification donne un savon opaque, l'acide sulfurique ne donne pas la consistance de cire. On isole la résine en faisant bouillir l'huile avec de l'alcool.

8. Si l'huile a été neutralisée par le plomb, on peut la faire bouillir avec l'acide acétique pour rechercher le plomb par ses réactifs.

9. Enfin, les acides gras libres qui souillent les huiles sont décélés par leur goût et leur âcreté. Le réactif de Jacobsen par rosaniline indique le contraire de ce qu'il devait donner pour la pureté.

Je ne citerai les méthodes d'épuration des huiles que pour mémoire. Elles ont été imaginées à une époque où les huiles brunes étaient les seules connues dans le commerce. Toutes étaient fondées sur les mêmes principes qui étaient l'emploi successif de la potasse, de la vapeur d'eau, de l'acide sulfurique et du noir animal. On achevait quelquefois par les chlorures décolorants. Ces produits bons pour l'industrie doivent être rejetés des officines.

Malgré les soins apportés à sa préparation, l'huile de foie de morue a toujours un goût spécial qui pour beaucoup de malades est la cause d'une répugnance invincible. L'huile pure est pourtant la meilleure forme pharmaceutique de ce médicament. On a proposé bien des moyens pour masquer la saveur de ce précieux produit. Les meilleurs sont ceux qui associent à l'huile des produits qui n'en altèrent pas la nature.

Un moyen simple consiste à mâcher un morceau d'écorce d'orange avant et après l'ingestion du médicament.

Certains malades préfèrent une tasse de café très fort, du vin de gengembre, une infusion de quassia amara, un verre de lait très chaud.

D'autres emploient la marmelade de groseille.

Le Dr Martin fait boire un verre d'eau ferrée après l'huile. On a ainsi dans la bouche un goût agréable d'huître et les éructations ne sont pas désagréables. La nitrobenzine ou essence de mirbane versée à la dose de 7 à 8 gouttes dans 100 gr. d'huile lui communique un goût assez supportable.

D'autres auteurs ont préconisé l'acide cyanhydrique sous forme d'eau de laurier-cerise.

M. Dannecy fait prendre 50 ou 60 centigr. de magnésie calcinée délayée dans une cuillerée d'eau.

Quelquefois on fait dissoudre un sel de fer dans l'huile par divers artifices et on obtient des médicaments assez recommandables.

Huile de foie de morue ferrée.

Broyer dans un mortier un gramme de perchlorure de fer cristallisé avec 200 gr. d'huile de foie de morue, puis ajouter à la solution 2 gr. d'acide lactique concentré. L'huile reprend sa couleur même avant la filtration ; à sa saveur s'ajoute une autre saveur douce et agréable.

On peut encore faire cette huile par le savon ferrugineux.

On fait dissoudre dans une capsule 20 gr. de savon blanc en poudre dans 800 gr. d'eau distillée ; on y ajoute aussi longtemps qu'il se produit un trouble du perchlorure de fer à 15 p. 100; il en faut environ 7 gr. 50. On décante le liquide.

On bat le précipité brun-rougeâtre avec un peu d'eau distillée chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage n'agisse plus sur le nitrate d'argent. On dessèche au bain-marie en agitant fréquemment. Le produit pèse 18 grammes et contient 1,125 de fer. On mêle 16 gr. de ce savon avec 84 grammes d'huile de foie de morue à douce chaleur. On a ainsi un produit parfaitement clair, brun rougeâtre, pas désagréable au goût et contenant 1 gramme de fer. Cette préparation est un peu longue, mais de sa bonne exécution dépend la valeur du médicament. Cette huile dépose souvent.

Quelquefois on émulsionne l'huile et le meilleur des agents est en ce cas la gomme adraganthe.

Faire mucilage avec gomme adragante.	4	gram.
Eau.....	256	—
Sucre.....	16	—

passer à travers un linge.

incorporer essence de gaulthéria.	9	gouttes.
» » sassafras.....	1	—
» » amandes amères.	10	—
puis huile de foie de morue....	256	grammes.

On a une émulsion de bonne apparence, pas trop épaisse, contenant 50 p. 100 d'huile à odeur et saveur assez agréables.

On peut encore modifier les propriétés organoleptiques en mettant dix gouttes de chloroforme dans 100 grammes d'huile.

L'émulsion suivante est assez facile à absorber :

Mêler une cuillerée d'huile à un jaune d'œuf, aromatiser avec quelques gouttes d'essence de menthe et faire un lait de poule en ajoutant un demi-verre d'eau sucrée.

Enfin, on a préparé une gelée d'huile de foie de morue de la façon suivante :

Placer dans un vase au bain-marie :

Huile de foie de morue..	5 onces.
Gélatine superfine.....	2 dr.
Eau.....	1 once.

ajouter après fusion de la gélatine :

Sucre pulvérisé.....	1 once et demi	
aromatiser avec essence d'amandes amères	4	gouttes.
de toute épice....	4	—
de cannelle.....	2	—

Bien mélanger, retirer du feu, agiter jusqu'à refroidissement. Cette gelée se conserve dans un flacon bien bouché.

On a encore employé les dragées et certains sirops d'huile de foie de morue ; ce sont des formes peu usitées sur lesquelles je n'insiste pas.

En terminant ce modeste travail, je désire remercier M. le Dr J.-L. Soubeiran de la bienveillance avec laquelle il m'a prêté son concours en me fournissant tous les renseignements nécessaires pour écrire cette thèse.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie,
Correspondant de l'Institut,
CHANCEL.

Vu :
Le Directeur de l'École,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Hydrosulfite de soude.

Métaphosphate de potasse.

Arsénite de potasse.

Sulfate d'ammoniaque et de soude.

Sulfoantimoniate de soude.

Mannite.

Chloral.

Collodion.

Teinture d'aloès composée.